

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



EGU

REC'D	08 JUL 1999
WIPO	PCT

EP 99/3563 **Bescheinigung**

Die Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien in Düsseldorf/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Amylase und Percarbonat enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel"

am 3. Juni 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 11 D 3/386 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 3. Februar 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 198 24 688.9

Hoß

## Patentanmeldung

H 3491

### Amylase und Percarbonat enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft enzymhaltige Wasch- und Reinigungsmittel, die neben üblichen Bestandteilen eine Amylase aus *Bacillus amyloliquefaciens* und ein bestimmtes peroxidisches Bleichmittel enthalten.

Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschhilfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche die Tensidleistung durch den enzymatischen Abbau von auf dem Textil befindlichen Anschmutzungen unterstützen. Gleiches gilt sinngemäß auch für Reinigungsmittel für harte Oberflächen. Dabei kommt neben den die Proteinentfernung unterstützenden Proteasen und den fettspaltenden Lipasen den Amylasen besondere Bedeutung zu. Amylasen haben die Aufgabe, die Entfernung stärkehaltiger Anschmutzungen durch die katalytische Hydrolyse des Stärke-Polysaccharids zu erleichtern und werden zu diesem Zweck seit längerer Zeit in Reinigungsmitteln für Geschirr, aber auch in Waschmitteln zum Einsatz in der Textilwäsche eingesetzt. Zum weitaus überwiegenden Teil handelte es sich dabei bisher um eine thermostabile Amylase aus *Bacillus licheniformis*, die beispielsweise unter der Bezeichnung Termamyl® handelsüblich ist. In neuerer Zeit kommen in solchen Mitteln verstärkt gentechnisch veränderte Amylasen, das heißt mit im Vergleich zu natürlich vorkommenden Amylasen mit Hilfe gentechnologischer Methoden veränderter Aminosäuresequenz, zum Einsatz. Neben der Erhöhung ihrer Leistungsfähigkeit hat die gentechnische Modifikation von Amylasen im wesentlichen die Stabilitätssteigerung des Enzyms, insbesondere gegen den Angriff von Oxidationsmitteln, zum Ziel. Ein Ansatz zur Erreichung dieses Ziels, der in der internationalen Patentanmeldung WO 94/18314 vorgeschlagen wurde, besteht in der Entfernung besonders oxidationsanfälliger Aminosäuren, wie Methionin, Tryptophan, Cystein

oder Tyrosin, aus der Aminosäuresequenz der Amylase, oder deren Austausch durch andere, oxidationsstabilere Aminosäuren. Ein ähnliches Vorgehen wird auch in der internationalen Patentanmeldung WO 95/21247 vorgeschlagen, die empfiehlt, in der Amylase-Aminosäuresequenz mindestens ein Methionin durch eine Aminosäure, die weder Methionin noch Cystein ist, auszutauschen.

Wenngleich derartige gentechnische Modifikationen zwar zu einer verbesserten Amylase-stabilität unter bestimmten Anwendungsbedingungen führen können, tragen sie aber nicht zur Erhöhung des Beitrags der Amylase an der Wasch- beziehungsweise Reinigungsleistung entsprechender Mittel bei, in denen die Amylase enthalten ist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Kombination aus einer natürlich vorkommenden  $\alpha$ -Amylase mit einem bestimmten peroxidischen Oxidationsmittel zu unerwartet synergistischen Leistungsverbesserungen führt, wenn man sie in Wasch- oder Reinigungsmitteln einsetzt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein amylasehaltiges Wasch- oder Reinigungsmittel, das  $\alpha$ -Amylase aus *Bacillus amyloliquefaciens* und ein Alkalipercarbonat neben üblichen mit derartigen Bestandteilen verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer entsprechenden Kombination zur Erhöhung der Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere gegenüber stärkehaltigen und/oder gefärbten Anschmutzungen, bei deren Anwendung in insbesondere wäßrigen Wasch- und Reinigungslösungen. Die Reinigungsleistung gegenüber gefärbten Anschmutzungen ist dabei in ihrer weitesten Bedeutung zu verstehen und umfaßt sowohl das Bleichen von sich auf dem Textil befindenden Schmutz, das Bleichen von in der Waschflotte befindlichem, vom Textil abgelösten Schmutz als auch das oxidative Zerstören von sich in der Waschflotte befindenden Textilfarben, die sich unter den Waschbedingungen von Textilien ablösen, bevor sie auf andersfarbige Textilien aufziehen können. Auch beim Einsatz in Reinigungslösungen für harte Oberflächen wird unter diesem Begriff sowohl das Bleichen von sich auf der harten Oberfläche befindendem Schmutz, insbesondere Tee, als auch das Bleichen von in der Geschirrspülflotte befindlichem, von der harten Oberfläche abgelösten Schmutz verstanden.

$\alpha$ -Amylase aus *Bacillus amyloliquefaciens* ist seit langem, beispielsweise aus der US-amerikanischen Patentschrift US 1 227 374, bekannt. Sie ist zum Beispiel unter der Bezeichnung Amylase BAN® im Handel erhältlich.

Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise 0,001 mg bis 0,5 mg, insbesondere 0,02 mg bis 0,3 mg an amylytischem Protein pro Gramm des gesamten Mittels. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem Bicinchonsäure-Verfahren (BCA-Verfahren, Pierce Chemical Co., Rockford, IL) oder dem Biuret-Verfahren (A.G. Gornall, C.S. Bardawill und M.M. David, J. Biol. Chem. 177, 751-766, 1948) bestimmt werden.

Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Alkalipercarbonat, wobei Natriumpercarbonat besonders bevorzugt ist. Es kann nach bekannten Verfahren hergestellt und insbesondere zum Einsatz in teilchenförmigen Mitteln gewünschtenfalls in granularer Form konfektioniert beziehungsweise stabilisiert und/oder umhüllt werden, wie es zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 91/15423, WO 92/17400, WO 92/17404, WO 93/04159, WO 93/04982, WO 93/20007, WO 94/03553, WO 94/05594, WO 94/14701, WO 94/14702, WO 94/24044, WO 95/02555, WO 95/02672, WO 95/06615, WO 95/15291 oder WO 95/15292 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0 459 625, EP 0 487 256, EP 0 567 140, EP 0 623 553, EP 0 592 969 oder EP 0 748 764 bekannt ist. Aus Stabilitätsgründen bevorzugt setzt man es in Form eines Granulates ein, das mit Hilfe von Erdalkalisulfat, Alkalisulfat, Alkalisilikat, Erdalkalihalogenuid, Alkalihalogenuid, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, Alkaliphosphat, Alkaliborat, Alkaliperborat, Borsäure, teilweise hydratisiertem Alumosilikat, Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, Polymeren aus ungesättigten Carbon- und/oder Dicarbonsäuren, oder Mischungen aus diesen hergestellt wurde beziehungsweise umhüllt ist. In einer bevorzugten Ausführungsform weist es einen Morphologie-Index (MI), wie in EP 0 451 893 definiert, von unter 0,06 auf.

Das Verhältnis von  $\alpha$ -Amylase zu Alkalipercarbonat liegt in einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel im Bereich von 0,0001 mg bis 0,1 mg, insbesondere von 0,001 mg bis 0,01 mg an amylytischem Protein pro Gew.-% an Alkalipercarbonat im Wasch- oder Reinigungsmittel

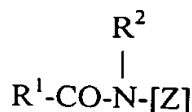
Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer der erfindungsgemäß eingesetzten Wirkstoffkombination im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, zusätzliche Bleichmittel auf Basis organischer und/oder anorganischer Persauerstoffverbindungen, Bleichaktivatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, zusätzliche Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, Silberkorrosionsinhibitoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel können ein Tensid oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische, aber auch kationische, zwitterionische und amphotere Tenside in Frage kommen.

Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit 7 EO, C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8

EO, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Insbesondere in Reinigungsmitteln für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülverfahren werden üblicherweise extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül sowie endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether. Besonders bevorzugt sind auch die hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole, wie sie in der europäischen Patentanmeldung EP 0 300 305 beschrieben sind, sogenannte Hydroxymischether. Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub> eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl – die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann – zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (II), in der R<sup>1</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht:



(II)

Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (III),



in der  $\text{R}^3$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^4$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^5$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl-}$  oder Phenylreste bevorzugt sind, und  $[\text{Z}]$  für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht.  $[\text{Z}]$  wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden. Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon. Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen

solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten „Spacer“ voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur derartig „dimere“, sondern auch entsprechend „trimere“ Tenside verstanden. Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 195 03 061. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO 95/19953, WO 95/19954 und WO 95/19955 beschrieben werden.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen enthalten. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Geeignet sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch  $\alpha$ -Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen



hergestellt werden, in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die  $\alpha$ -sulfonylierten Ester der hydrierten Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonylierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind  $\alpha$ -Sulfonylfettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylester der  $\alpha$ -Sulfonylfettsäuren (MES), aber auch deren verseifte Disalze eingesetzt. Weitere geeignete Aniontenside sind sulfonylierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind  $C_{12}$ - $C_{16}$ -Alkylsulfate und  $C_{12}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate sowie  $C_{14}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-amerikanischen Patentschriften US 3 234 258 oder US 5 075 041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside. Geeignet sind auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten  $C_7$ - $C_{21}$ -Alkohole, wie 2-Methylverzweigte  $C_9$ - $C_{11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO. Zu den bevorzugten Aniontensiden gehören auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfo succinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfo succinate enthalten  $C_8$ - bis  $C_{18}$ -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfo succinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet,

die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen. Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside beziehungsweise die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat. Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Zusammen mit diesen Seifen oder als Ersatzmittel für Seifen können auch die bekannten Alkenylbernsteinsäuresalze eingesetzt werden.

Die anionischen Tenside, einschließlich der Seifen, können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, wohingegen Mittel zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere zur maschinellen Reinigung von Geschirr, niedrigere Tensidgehalte von bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 5 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% aufweisen.

Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphos-

phonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate der europäischen Patentschrift EP 0 625 992 beziehungsweise der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 oder der europäischen Patentschrift EP 0 232 202, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 3 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 30 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 30 000 bis 100 000 auf. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten

M 25.05.99

Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Alkalisilikate, Alkalicarbonate und Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, allein oder in Mischungen, beispielsweise in Form eines Co-Kristallisats aus den Zeolithen A und X (Vegobond® AX, ein Handelsprodukt der Condea Augusta S.p.A.), bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate

weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu  $\text{SiO}_2$  unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:2,8. Solche mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel  $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$  eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 22, insbesondere 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 33 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ) bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist.  $\delta$ -Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 294 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. Kristalline schichtförmige Silikate der oben angegebenen Formel (I) werden von der Fa. Clariant GmbH unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben, z.B. Na-SKS-1 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Kenyait), Na-SKS-2 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Magadiit), Na-SKS-3 ( $\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) oder Na-SKS-4 ( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Makatit). Von diesen eignen sich vor allem Na-SKS-5 ( $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), Na-SKS-7 ( $\beta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , Natrosilit), Na-SKS-9 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), Na-SKS-10 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Kanemit), Na-SKS-11 (t-

$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) und Na-SKS-13 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5$ ), insbesondere aber Na-SKS-6 ( $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ). Einen Überblick über kristalline Schichtsilikate geben zum Beispiel die im "Hoechst High Chem Magazin 14/1993" auf den Seiten 33 - 38 und in "Seifen-Öle-Fette-Wachse, 116 Jahrgang, Nr. 20/1990" auf den Seiten 805 - 808 veröffentlichten Artikel. In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel setzt man ein granulares Compound aus kristallinem Schichtsilikat und Citrat, aus kristallinem Schichtsilikat und oben genannter (co-)polymerer Polycarbonsäure, wie es zum Beispiel in der deutschen Patentanmeldung DE 198 19 187 beschrieben ist, oder aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel in der internationalen Patentanmeldung WO 95/22592 beschrieben ist oder wie es beispielsweise unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

Buildersubstanzen können in den erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls in Mengen bis zu 90 Gew.-% enthalten sein. Sie sind vorzugsweise in Mengen bis zu 75 Gew.-% enthalten. Erfindungsgemäße Waschmittel weisen Buildergehalte von insbesondere 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% auf. In erfindungsgemäßen Mitteln für die Reinigung harter Oberflächen, insbesondere zur maschinellen Reinigung von Geschirr, beträgt der Gehalt an Buildersubstanzen insbesondere 5 Gew.-% bis 88 Gew.-%, wobei in derartigen Mitteln vorzugsweise keine wasserunlöslichen Buildermaterialien eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel zur insbesondere maschinellen Reinigung von Geschirr sind 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat und 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

Als für den Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls geeignete zusätzliche Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, zu denen Perborat, Percarbonat, Persilikat und/oder Persulfat wie Caroat gehören, in Betracht. Sofern feste Persauerstoffverbindungen zusätzlich eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphona-

ten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann auch hier zweckdienlich sein.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren können, insbesondere bei Anwesenheit obengenannter Wasserstoffperoxid-liefernder Bleichmittel, im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten sein, fehlen bei Einsatz der erfindungswesentlichen Percarbonsäure als alleinigem Bleichmittel jedoch vorzugsweise ganz.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 446 982 und EP 0 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,001 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% enthalten sein.

Als in den Mitteln zusätzlich zur erfindungswesentlichen Amylase verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Pullulanasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Oxidasen, Laccasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Gegebenenfalls können auch andere als die erfindungswesentliche Amylase zusätzlich zu dieser vorhanden sein. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus lentus*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Pseudomonas cepacia* oder *Coprinus cinereus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die erfindungswesentliche Amylase und die gegebenenfalls zusätzlich verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 4 Gew.-%, enthalten. Falls das erfindungsgemäße Mittel Protease enthält, weist es vorzugsweise eine proteolytische Aktivität im Bereich von etwa 100 PE/g bis etwa 10 000 PE/g, insbesondere 300 PE/g bis 8000 PE/g auf. Falls mehrere Enzyme in dem erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt werden sollen, kann dies durch Einarbeitung der zwei oder mehreren separaten beziehungsweise in bekannter Weise separat konfektionierten Enzyme oder durch zwei oder mehrere gemeinsam in einem Granulat konfektionierte Enzyme, wie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/00772 oder WO 96/00773 bekannt, durchgeführt werden.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, neben Wasser verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diöle mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether.



Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzymstabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schauminhibitoren, und optische Aufheller sowie Farb- und Duftstoffe. Um einen Silberkorrosionsschutz zu bewirken, können in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für Geschirr Silberkorrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel für harte Oberflächen kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere aus der Gruppe umfassend Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikrogaskugeln sowie deren Gemische, enthalten. Abrasivstoffe sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, enthalten.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

Zu den für den Einsatz in erfindungsgemäßen Textilwaschmitteln in Frage kommenden Farbübertragungsinhibitoren gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole, polymere N-Oxide wie Poly-(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern

der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Erfindungsgemäße Textilwaschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Verfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäurealkyldiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt.

Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei die Enzyme und eventuelle weitere thermisch empfindliche Inhaltsstoffe wie zum Beispiel Bleichmittel gegebenenfalls später separat zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 0 486 592 bekanntes, einen Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Eine weitere bevorzugte Herstellung mit Hilfe eines Granulationsverfahrens ist in der europäischen Patentschrift EP 0 642 576 beschrieben.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Mitteln in Tablettenform, die einphasig oder mehrphasig, einfarbig oder mehrfarbig und insbesondere aus einer Schicht oder aus mehreren, insbesondere aus zwei Schichten bestehen können, geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile – gegebenenfalls je einer Schicht – in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßkräften im Bereich von etwa 50 bis 100 kN, vorzugsweise bei 60 bis 70 kN verpreßt. Insbesondere bei mehrschichtigen Tabletten kann es von Vorteil sein, wenn mindestens eine Schicht vorverpreßt wird. Dies wird vorzugsweise bei Preßkräften zwischen 5 und 20 kN, insbesondere bei 10 bis 15 kN durchgeführt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Bruch- und Biegefestigkeiten von normalerweise 100 bis 200 N, bevorzugt jedoch über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 10 g bis 50 g, insbesondere von 15 g bis 40 g auf. Die Raumform der Tabletten ist beliebig und kann rund, oval oder eckig sein, wobei auch Zwischenformen möglich sind. Ecken und Kanten sind vorteilhafterweise abgerundet. Runde Tabletten weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 30 mm bis 40 mm auf. Insbesondere die Größe von eckig oder quaderförmig gestalteten Tabletten, welche überwiegend über die Dosiervorrichtung beispielsweise der Geschirrspülmaschine eingebracht werden, ist abhängig von der Geometrie und dem Volumen dieser Dosiervorrichtung. Beispielhaft bevorzugte Ausführungsformen weisen eine Grundfläche von (20 bis 30 mm) x (34 bis 40 mm), insbesondere von 26x36 mm oder von 24x38 mm auf.

Flüssige beziehungsweise pastöse erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel in Form von übliche Lösungsmittel enthaltenden Lösungen werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

BeispieleBeispiel 1

Zur Bestimmung des Waschvermögens wurden mit standardisierten Testanschmutzungen verunreinigte Baumwollgewebe bei 40°C (Waschmitteldosierung 76 g; Wasserhärte 16 °d; Beladung 3,5 kg, Kurzprogramm) in einer Haushaltswaschmaschine (Miele® W 701) gewaschen. Dabei kam ein Waschmittel V1, das 0,25 Gew.-% nicht erfindungsgemäßes Amylasegranulat (Termamyl® 60T) und 0,25 Gew.-% eines Proteasegranulats (Aktivität 200 000 PE/g) mit der Bacillus lentus-Protease sowie 18 Gew.-% Natriumpercarbonat und 5 Gew.-% TAED enthielt, ein Waschmittel V2, das ansonsten gleich zusammengesetzt war, aber statt Termamyl® die proteingleiche Menge der gentechnisch veränderten Amylase Duramyl® enthielt, ein ansonsten wie V1 zusammengesetztes Waschmittel V3, das statt Termamyl® die proteingleiche Menge der gentechnisch veränderten Amylase Purafect® OxAm enthielt, ein ansonsten wie V1 zusammengesetztes Waschmittel V4, das statt Termamyl® die proteingleiche Menge der Pilzamyrase Fungamyl® enthielt, und ein erfindungsgemäßes Waschmittel M1, das ansonsten wie V1 zusammengesetzt war, aber statt Termamyl® die proteingleiche Menge der Amylase aus Bacillus amyloliquefaciens enthielt, zum Einsatz.

Das erfindungsgemäße Mittel wies eine den eine andere Amylase enthaltenden Mitteln deutlich überlegene Waschleistung auf. Im wesentlichen gleiches gilt, wenn man im erfindungsgemäßen Mittel das Percarbonat durch Perborat ersetzte.

Beispiel 2

Reinigungsmittel (V5 bzw. V6) für die maschinelle Reinigung von Geschirr, enthaltend 55 Gew.-% Natriumtripolyphosphat (berechnet als wasserfrei), 4 Gew.-% amorphes Natriumdisilikat (berechnet als wasserfrei), 22 Gew.-% Natriumcarbonat, 9 Gew.-% Natriumpercarbonat, 2 Gew.-% TAED, 2 Gew.-% nichtionisches Tensid sowie 1 Gew.-% bzw. 2 Gew.-% Amylase-Granulat (Termamyl® 60T) und 1,4 Gew.-% eines Proteasegranulats (Aktivität 200 000 PE/g) mit der Bacillus lentus-Protease (Rest auf 100 Gew.-% Wasser, Parfüm und Farbstoff), Mittel (V7 bzw. V8), die ansonsten wie V5 bzw. V6 zusam-

mengesetzt waren, aber statt Termamyl® proteingleiche Mengen an Duramyl® enthielten, sowie Mittel gemäß der Erfindung (M2 bzw. M3), die ansonsten wie V5 bzw. V6 zusammengesetzt waren, aber statt Termamyl® proteingleiche Mengen an Amylase aus *Bacillus amyloliquefaciens* enthielten, wurden wie nachfolgend angegeben getestet:

In einer Geschirrspülmaschine Miele® G 575 (Dosierungen von jeweils 20 g des zu testenden Mittels im Universalprogramm, Wasserhärte 14-16 °dH, Betriebstemperatur 55 °C) wurden jeweils 6 mit standardisierten Stärkeanschmutzungen oder bleichbaren Anschmutzungen versehene Teller gespült und der verbleibene Rückstand der Anschmutzung gravimetrisch bestimmt und in Relation zum Ausgangswert vor dem Spülen (=100 %) gesetzt. Die erfindungsgemäßen Mittel waren den nicht erfindungsgemäßen Mitteln in der Reinigungsleistung signifikant überlegen. Im wesentlichen gleiches gilt, wenn man in den erfindungsgemäßen Mitteln das Percarbonat durch Perborat ersetzte.

Patentansprüche

1. Amylasehaltiges Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es  $\alpha$ -Amylase aus *Bacillus amyloliquefaciens* und Alkalipercarbonat neben üblichen mit derartigen Bestandteilen verträglichen Inhaltsstoffen enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Amylase in Mengen von 0,001 mg bis 0,5 mg, insbesondere 0,02 mg bis 0,3 mg pro Gramm des gesamten Mittels enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Alkalipercarbonat enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltende Verbindung enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es eine bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,001 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% enthält.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Alkalipercarbonat um Natriumpercarbonat handelt.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalipercarbonat in Form eines Granulates eingesetzt wird, das mit Hilfe von Erdalkalisulfat, Alkalisulfat, Alkalisilikat, Erdalkalihalogenuid, Alkalihaugenid, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, Alkaliphosphat, Alkaliborat, Alkaliperborat, Borsäure, teilweise hydratisiertem Alumosilikat, Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, Polymeren aus ungesättigten Carbon- und/oder Dicarbonsäuren, oder Mischungen aus diesen hergestellt wurde beziehungsweise umhüllt ist.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkaliper-

carbonat einen Morphologie-Index unterhalb von 0,06 aufweist.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,0001 mg bis 0,1 mg, insbesondere 0,001 mg bis 0,01 mg an  $\alpha$ -Amylase pro Gewichtsprozent an Alkalipercarbonat enthält.
10. Verwendung einer Kombination aus  $\alpha$ -Amylase aus *Bacillus amyloliquefaciens* und Alkalipercarbonat zur Erhöhung der Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln bei deren Anwendung in insbesondere wäßrigen Wasch- und Reinigungslösungen.
11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungsleistung gegenüber stärkehaltigen und/oder gefärbten Anschmutzungen erhöht wird.



Zusammenfassung

## „Amylase und Percarbonat enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel“

Die Reinigungsleistung enzymhaltiger Wasch- und Reinigungsmittel insbesondere gegenüber stärkehaltigen und gefärbten Anschmutzungen sollte verbessert werden. Dies gelang im wesentlichen dadurch, daß das Mittel  $\alpha$ -Amylase aus *Bacillus amyloliquefaciens* und ein Alkalipercarbonat neben üblichen mit derartigen Bestandteilen verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

